

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 1 180 392 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
20.02.2002 Patentblatt 2002/08

(51) Int Cl.7: B01D 71/02, B01D 53/22,  
C01B 3/50, B01D 69/10,  
B01D 67/00, H01M 4/94

(21) Anmeldenummer: 01117813.4

(22) Anmeldetag: 21.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

- Kuhn, Werner  
63517 Rodenbach (DE)
- Roos, Melke, Dr.  
63599 Bleibergemünd (DE)
- Wieland, Stefan, Dr.  
63069 Offenbach (DE)
- Kempf, Bernd, Dr.  
63839 Kleinwallstadt (DE)

(30) Priorität: 12.08.2000 DE 10039596

(71) Anmelder: OMG AG & Co. KG  
63457 Hanau (DE)

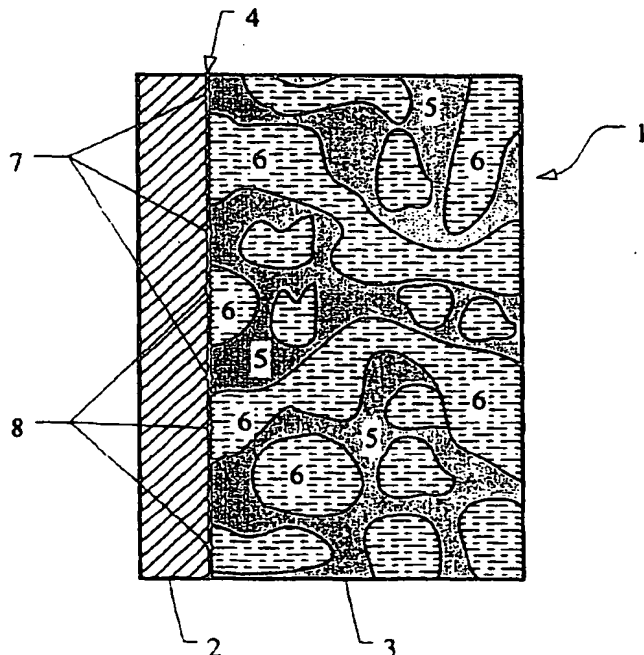
(74) Vertreter: Hermann, Reinhard  
OMG AG FI-PAT Postfach 1351  
63403 Hanau (DE)

(72) Erfinder:  
• Drost, Ernst, Dr.  
63755 Alzenau (DE)

### (54) Geträgerte Metallmembran, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft eine geträgerte Metallmembran, welche eine Metallmembran auf einer Trägerfläche eines porösen Membranträgers enthält. Die geträgerte Metallmembran ist dadurch erhältlich, daß die Metallmembran auf die Trägerfläche des Membran-

trägers aufgebracht wird, wobei die Poren des Membranträgers vor dem Aufbringen der Metallmembran zumindest im Bereich der Trägerfläche durch eine Hilfssubstanz verschlossen sind und erst nach dem Aufbringen der Metallmembran durch Entfernen der Hilfssubstanz geöffnet werden.



Figur 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine geträgerte Metallmembran, welche eine Metallmembran auf einem porösen Membranträger enthält, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Geträgerte Metallmembranen dieser Art werden für die Trennung von Gasgemischen eingesetzt, insbesondere für die Abtrennung von Wasserstoff aus einem Reformatgas zur Versorgung von Brennstoffzellen mit dem nötigen Brenngas.

[0002] Für diesen Zweck werden gewöhnlich Palladium- oder Palladiumlegierungsmembranen auf porösen oder nicht porösen Trägern ebenso eingesetzt wie kompakte Palladium- oder Palladiumlegierungsmembranen. Als nicht poröse Träger werden unter anderem Folien aus für Wasserstoff durchlässigen Metallen verwendet. Die Permeationsfähigkeit der Membranen für Wasserstoff steigt mit der Temperatur an. Die typischen Betriebstemperaturen liegen deshalb zwischen 300 und 600 °C.

[0003] T. S. Moss und R. C. Dye [Proc.-Nat. Hydrogen Assoc. Annu. U.S. Hydrogen Meet., 8th (1997), 357-365] und T. S. Moss, N. M. Peachey, R. C. Snow und R. C. Dye [Int. J. Hydrogen Energy 23(2), (1998), 99-106 ISSN: 0360-3199] beschreiben die Herstellung und Verwendung einer Membran, die durch beidseitiges Aufbringen von Pd oder PdAg durch Kathodenzerstäubung auf eine Folie aus einem Metall der 5. Nebengruppe erhalten wird. Die Dicken der beidseitig aufgetragenen Schichten können variiert werden, so daß ein asymmetrisches Bauteil entsteht (zum Beispiel: 0,1 µm Pd / 40 µm V / 0,5 µm Pd). Permeationsversuche belegen eine zwanzigmal höhere Wasserstoffpermeation im Vergleich zu selbsttragenden Pd-Membranen. Entsprechend eignet sich die beschriebene Membran für den Einsatz in einem PEM-Brennstoffzellen-System anstelle der herkömmlichen katalytischen Gasreinigungsstufen (Wassergasshift-Reaktion und präferentielle Oxidation von CO).

[0004] Die GB 1 292 025 beschreibt die Verwendung von Eisen, Vanadium, Tantal, Nickel, Niob oder Legierungen davon als nicht poröse Träger für eine unzusammenhängende, beziehungsweise poröse, Palladium(-legierungs)-schicht. Die Palladiumschicht wird durch Druck-, Sprüh- oder galvanische Verfahren in einer Dicke von etwa 0,6 mm auf den Träger mit einer Dicke von 12,7 mm aufgebracht. Anschließend wird die Dicke des so erzeugten Verbundes durch Rollen auf 0,04 bis 0,01 mm vermindert.

[0005] Gemäß DE 197 38 513 C1 lassen sich durch abwechselnde, galvanische Abscheidung von Palladium und einem Legierungsmetall aus der 8. oder 1. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf einem nicht näher spezifizierten metallischen Träger besonders dünne Wasserstofftrennmembranen (Schichtdicken kleiner 20 µm) herstellen. Zur Überführung der alternierenden Schichten in eine homogene Legierung

kann an die galvanische Abscheidung eine geeignete Temperaturbehandlung angeschlossen werden.

[0006] Als poröse Träger für Palladium(-legierungs)-Membranen kommen sowohl metallische als auch keramische Materialien in Frage. Dabei kann gemäß der JP 05078810 (WPIDS 1993-140642) Palladium beispielsweise durch Plasmasprühverfahren auf einen porösen Träger aufgebracht werden.

[0007] Nach Y. Lin, G. Lee und M. Rei [Catal. Today 44 (1998) 343-349 und Int. J. of Hydrogen Energy 25 (2000) 211-219] kann eine defektfreie Palladiummembran (Schichtdicke 20-25 µm) auf einem rohrförmigen Träger aus porösem Edelstahl 316L in einem stromlosen Beschichtungsverfahren hergestellt und als Bauteil in einem Dampfreformierungsreaktor integriert werden. Bei Arbeitstemperaturen von 300 bis 400 °C wird ein gereinigtes Reformat mit 95 Vol.-% H<sub>2</sub> erhalten. Der optimale Arbeitstemperaturbereich ist allerdings streng begrenzt, da unterhalb von 300 °C eine durch den Wasserstoff bedingte Versprödung der Palladiummembran einsetzt, während oberhalb von 400 bis 450 °C Legierungsbestandteile des Edelstahlträgers in die Palladiumschicht diffundieren und zu einer Verschlechterung der Permeationseigenschaften führen.

[0008] Bevorzugt werden stromlose Beschichtungsverfahren für die Beschichtung keramischer Träger verwendet. So wird von E. Kikuchi [Catal. Today 56 (2000) 97-101] die CVD-Beschichtung einer asymmetrischen, porösen Keramik mit Palladium beschrieben, die in einem Methan-Dampfreformierungsreaktor zur Abtrennung des Wasserstoffs aus dem Reformat eingesetzt wird. Die minimale Schichtdicke beträgt 4,5 µm. Bei dünneren Schichten kann die Gasdichtheit der Schicht nicht mehr gewährleistet werden. Neben der CVD-Beschichtung mit reinem Pd ist auch die Beschichtung mit Palladiumlegierungen möglich, wobei die Legierung mit Silber eine Versprödung der Palladiummembran verhindert und die Wasserstoffpermeabilität erhöht.

[0009] Neben reinen Wasserstofftrennmembranen werden für die Anwendungen in Brennstoffzellensystemen auch immer wieder Membranen beschrieben, die zusätzlich zur Wasserstofftrennschicht (Palladium) mit einer reaktiven Schicht versehen sind. So kann der poröse Träger einer Palladium(-legierungs)-membran beispielsweise auf der Seite, die nicht mit Pd beschichtet ist, mit einem Verbrennungskatalysator überzogen werden. Die bei der Verbrennung an der reaktiven Seite freigesetzte Wärme dient dann gleichzeitig dem Erhalt der Betriebstemperatur der Wasserstofftrennmembran (EP 0924162 A1). Ein solches Bauteil kann dann hinter einem Reformierprozess integriert oder direkt in den Reformierprozess eingebaut werden (EP 0924161 A1, EP 0924163 A1).

[0010] Darüber hinaus sind nicht nur Palladiummembranen zur Wasserstoffabtrennung im Brennstoffzellenbereich einsetzbar. Die EP 0945174 A1 stellt ein Konzept zur Verwendung universell aufgebauter Schichtmembranen vor, die sowohl feinporöse, abtrennselekti-

ve Kunststoffe und/oder mehrere Keramiksichten und/oder Schichten aus einem abtrennselektiven Metall (vorzugsweise aus der 4., 5. oder 8. Nebengruppe) enthalten können, wobei diese Schichten auf einen porösen Träger (Glas, Keramik, Metallschaum, Kohle oder poröser Kunststoff) aufgebracht sind.

**[0011]** Ziel der Entwicklung von Metallmembranen für die Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen ist es, hohe Permeationsraten für Wasserstoff zu erhalten. Hierzu muss die Metallmembran so dünn wie möglich ausgebildet werden, ohne daß dabei Undichtigkeiten in Form von Löchern auftreten. Solche Membranen sind nur noch in geträgerter Form zu verarbeiten. Damit der Membranträger die Permeation von Wasserstoff so gering wie möglich beeinflusst, muss er eine hohe Porosität aufweisen. Daher besteht bei den bekannten Herstellungsverfahren für geträgerte Membranen die Schwierigkeit, eine defektfreie Membran auf einem porösen Träger abzuschneiden. Hierbei treten zwei Probleme auf. Zum einen können die beschriebenen Verfahren zur Abscheidung von zum Beispiel Palladium oder einer Palladiumlegierung erst ab einer bestimmten Schichtdicke eine relativ defektfreie Membranschicht garantieren. Diese minimale Schichtdicke liegt bei etwa 4 bis 5 µm. Zum anderen bedingen die verwendeten Beschichtungstechniken zur Auftragung der Membranschicht auf die porösen Membranträger, daß die mittleren Porendurchmesser des Membranträgers einen bestimmten Wert nicht überschreiten dürfen, da es sonst unmöglich wäre, zusammenhängende und defektfreie Beschichtungen aufzubringen. Die Porengröße der bekannten Membranträgermaterialien, wie poröse Keramiken oder poröse Metallträger, liegen daher unterhalb von 0,1 µm. Dies hat zur Folge, daß der Strömungswiderstand des Gases durch die Poren nicht in einem wünschenswerten Maße verringert werden kann.

**[0012]** Die WO 89/04556 beschreibt ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung einer porenfreien, von einem porösen Metallkörper gestützten Membran auf der Basis von Palladium. Gemäß dem Verfahren wird eine porenfreie Palladium(-silber)-membran auf einem porösen, metallischen Träger dadurch erzeugt, daß eine Metallegierungsfolie (vorzugsweise Messing) einseitig galvanisch mit Palladium oder Palladium/Silber beschichtet wird (Dicke der Palladiumschicht: ca. 1 µm). Die Porosität des Trägers wird nachträglich durch Herauslösen der unedlen Komponente aus der Messingfolie erzeugt. Das Herauslösen erfolgt elektrochemisch, wobei in einem zyklischen Verfahren zunächst beide Trägerkomponenten in Lösung gebracht werden, sich jedoch die edlere Komponente direkt wieder auf der Palladiumschicht abscheidet (elektrochemische Umkristallisation). Die weniger edle Komponente der folienförmigen Legierung geht dabei praktisch quantitativ in Lösung, so daß ein poröser Metallkörper, vorzugsweise ein poröser Kupferkörper, als Träger für die Palladium/Silber-Membran zurückbleibt.

**[0013]** Das Verfahren gemäß der WO 89/04556 hat

den Nachteil, daß die als Träger dienende Messingfolie praktisch komplett aufgelöst und durch elektrochemische Umkristallisation wieder neu aufgebaut werden muss. Dadurch wird der Verbund zwischen der Palladiumschicht und der Trägerfolie zerstört. Die mechanische Festigkeit der umkristallisierten Folie ist gering und ihre Porosität undefiniert.

**[0014]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine geträgerte Metallmembran für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen anzugeben, die nach einem einfachen und kostengünstigen Verfahren hergestellt werden kann. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind geträgerte Metallmembranen, deren Membranträger eine bisher nicht realisierbare, hohe Porosität (mittlere Porengröße und Porenvolumen) aufweisen. Weiterhin sind Metallverbundmembranen Gegenstand der vorliegenden Erfindung, bei denen die mittlere Porengröße der Membranträger größer ist als die Dicke der Metallmembran.

**[0015]** Diese Aufgabe wird durch eine geträgerte Metallmembran gelöst, welche eine Metallmembran auf einer Trägerfläche eines porösen Membranträgers enthält. Die geträgerte Metallmembran ist dadurch erhältlich, daß die Metallmembran auf die Trägerfläche des Membranträgers aufgebracht wird, wobei die Poren des Membranträgers vor dem Aufbringen der Metallmembran zumindest im Bereich der Trägerfläche durch eine Hilfssubstanz verschlossen sind und erst nach dem Aufbringen der Metallmembran durch Entfernen der Hilfssubstanz geöffnet werden.

**[0016]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird zwischen der Trägerfläche des Membranträgers und seinen Kontaktflächen unterschieden. Die Trägerfläche umfaßt die gesamte für die Beschichtung mit der Metallmembran zur Verfügung stehende Oberfläche des Membranträgers, das heißt sowohl die Fläche der mit der Hilfssubstanz verschlossenen Poren, welche sie in der Ebene der Trägerfläche aufweisen, als auch die direkten Kontaktflächen des Membranträgers mit der Metallmembran nach Entfernen der Hilfssubstanz.

**[0017]** Die erfindungsgemäße Metallmembran ist zum Beispiel dadurch erhältlich, daß ein poröser Membranträger ausgewählt wird, dessen Poren vor dem Aufbringen der Metallmembran entweder vollständig oder nur im Bereich der vorgesehenen Trägerfläche mit einer Hilfssubstanz verschlossen werden. Der Membranträger besteht bevorzugt aus einem porösen Metall, einer Metallegierung, einem Sintermetall, einem Sinterstahl, einem Glas oder einer Keramik. Die Poren dieser Materialien werden vor dem Aufbringen der Metallmembran zum Beispiel durch ein chemisch leicht lösbares Metall, ein Salz, Graphit, ein Polymer oder eine hochmolekulare, organische Verbindung verschlossen.

**[0018]** Vor dem Aufbringen der Metallmembran empfiehlt es sich die Trägerfläche des Membranträgers durch geeignete Maßnahmen, wie zum Beispiel Schleifen und Polieren, zu glätten und insbesondere die späteren Kontaktflächen zur Metallmembran freizulegen

und zu reinigen. Die dadurch erzeugte hohe Oberflächenqualität überträgt sich auf die aufzubringende Metallmembran und bleibt auch nach Entfernen der Hilfssubstanz erhalten, so daß die fertige, geträgerte Metallmembran eine sehr ebene Struktur mit gleichmäßiger Schichtdicke aufweist.

**[0019]** Die Hilfssubstanz kann aus den Poren des Membranträgers abhängig von den Eigenschaften der Substanz und des Membranträgers auf verschiedene Weise entfernt werden, wie zum Beispiel durch Ausschmelzen, Ausbrennen, Auflösen, chemisches Herauslösen und elektrochemisches Herauslösen.

**[0020]** Als Verfahren zum Aufbringen der Metallmembran auf den Membranträger eignen sich die elektrochemische Abscheidung, PVD- oder CVD-Verfahren. Von den PVD-Verfahren ist die Kathodenzerstäubung besonders für die Abscheidung der Metallmembran geeignet, da mit diesem Verfahren in der Regel sehr dichte Schichten mit geringer Porosität, das heißt hoher Packungsdichte, erzeugt werden können.

**[0021]** Die soeben beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen, geträgerten Metallmembran umfaßt also die folgenden Verfahrensschritte:

- a) Füllen der Poren des porösen Membranträgers mit der Hilfssubstanz,
- b) Glätten und Reinigen der Trägerfläche,
- c) Aufbringen der Metallmembran auf die Trägerfläche und
- d) Entfernen der Hilfssubstanz aus den Poren des Membranträgers.

**[0022]** Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der geträgerten Metallmembran besteht darin, daß ein zunächst nicht poröser Membranträger ausgewählt wird, der eine potentielle Porosität aufweist. Hiermit soll ausgedrückt werden, daß der Membranträger eine inhomogene Struktur aufweist, wobei die späteren Poren durch eine Hilfssubstanz gefüllt sind, die erst nach dem Aufbringen der Metallmembran auf die dafür vorgesehene Trägerfläche des Membranträgers entfernt wird.

**[0023]** In einfacher Weise läßt sich das dadurch realisieren, daß der Membranträger aus einer mehrphasigen, eutektischen Legierung besteht und die Hilfssubstanz durch die in Phasendomänen angeordnete unedlere (elektronegativer) Phase gebildet wird, die nach Aufbringen der Metallmembran unter Bildung der Poren elektrochemisch herausgelöst wird. Besonders eignet sich hierfür die eutektische Legierung AgCu, die aus einer Cu-reichen und einer Ag-reichen Legierungsphase besteht. Die Cu-reiche Phase ist elektronegativer und kann selektiv auf elektrochemischen Wege aus dem Membranträger unter Ausbildung der gewünschten Porosität herausgelöst werden. Die Ag-reiche Phase bleibt dabei nahezu unberührt. Während gemäß der WO 89/04556 der Membranträger vollständig aufgelöst und umgebaut wird, bleibt gemäß der vorliegenden Erfindung ein starres Gerüst aus der Ag-reichen Legierungs-

phase erhalten - mit entsprechend positiven Auswirkungen auf die Stabilität des Membranträgers.

**[0024]** Bevorzugt beträgt der Kupfergehalt der eutektischen Legierung zwischen 20 und 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung. Durch geeignete Wärmebehandlung des Trägers bei 400 bis 750 °C vor oder nach dem Aufbringen der Metallmembran kann seine Gefügestruktur und damit seine spätere Porosität in vorteilhafter Weise beeinflusst werden.

**[0025]** Die Herstellung einer erfindungsgemäßen, geträgerten Metallmembran unter Verwendung eines Membranträgers aus einer eutektischen Legierung umfaßt also die folgenden Verfahrensschritte:

- a) Reinigen der Trägerfläche des Membranträgers,
- b) Aufbringen der Metallmembran auf die Trägerfläche,
- c) Behandeln des Verbundes aus Metallmembran und Membranträger bei Temperaturen zwischen 300 und 700°C und
- d) elektrochemisches Herauslösen der unedleren Phase des Membranträgers.

**[0026]** Bevorzugt wird die erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran als Gastrennmembran für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen eingesetzt. In diesem Fall wird die Metallmembran bevorzugt aus Palladium oder aus einer Palladiumlegierung hergestellt, beispielsweise aus PdAg23, PdCu40 oder PdY10.

**[0027]** Für die Verwendung als Gastrennmembran ist eine geringe Dicke der Metallmembran gefordert, um eine möglichst hohe Permeabilität für das gewünschte Gas zu gewährleisten. Gastrennmembranen aus Palladium oder Palladiumlegierungen mit einer Dicke von mehr als 20 µm sind für die Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen wegen der hohen Edelmetallkosten und der geringen Permeationsleistung nur noch von geringem Interesse. Membranen mit einer Dicke von weniger als 0,3 µm können vermehrt Defekte aufweisen. Außerdem steigt bei diesen geringen Dicken auch die Permeabilität für unerwünschte Gase. Auf Grund beider Effekte sinkt die Trennleistung der Membran bei Membrandicken unterhalb von 0,3 µm auf nicht mehr tolerierbare Werte. Bevorzugt weist die Metallmembran deshalb eine Dicke zwischen 0,3 und 5, bevorzugt zwischen 0,5 und 3 µm auf.

**[0028]** Der poröse, metallische Membranträger dient zur Stützung der dünnen Metallmembran, wobei der Membranträger die Permeationsfähigkeit der Metallmembran möglichst wenig gegenüber einer gleichdicken, freitragenden Metallmembran verschlechtern sollte. Andererseits ist eine gewisse Mindestdicke des Membranträgers erforderlich, um die notwendige mechanische Stabilität der geträgerten Membran zu gewährleisten. Die Dicke des Membranträgers sollte daher weniger als 100 µm betragen und 20 µm nicht unterschreiten. Bevorzugt werden Dicken des Membranträgers zwischen 50 und 20 µm angestrebt.

[0029] Bei der Anwendung der geträgerten Metallmembran als Gastrennmembran für Wasserstoff enthaltende Gasgemische kommt es infolge der stark schwankenden Betriebsbedingungen zu zeitlich variierenden Volumen- und Dimensionsänderungen der Membran durch die Einlagerung und Freisetzung von Wasserstoff und durch Temperaturwechsel. Die Dimensionsänderungen der Metallmembran sollten dabei in etwa derselben Größenordnung wie die der Membranträger liegen. Bezogen auf temperaturbedingte Volumen- und Dimensionsänderungen heißt dies, daß bevorzugt Metallverbundsysteme (Metallmembran auf einem metallischen Membranträger) eingesetzt werden, da hier die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Verbundmaterialien gegenüber heterogenen Metall-Keramik-Verbundsystemen (Metallmembran auf einem keramischen Membranträger) geringere Unterschiede aufweisen.

[0030] Von den oben erwähnten Membranmaterialien PdAg23, PdCu40 oder PdY10 weist PdAg23 wesentlich stärkere Dimensions- und Volumenänderungen bei der Wasserstoffeinlagerung auf als PdCu40. Für die Wasserstoffreinigung wird daher bevorzugt eine Metallmembran aus PdCu40 auf einem Membranträger aus AgCu verwendet.

[0031] Häufig ist es von Vorteil, die Metallmembran mehrschichtig aufzubauen. In diesem Fall ist es möglich, die erste, direkt auf dem Membranträger liegende Schicht als Diffusionsbarriere auszubilden. Die Diffusionsbarriere soll insbesondere bei metallischen Membranträgern verhindern, daß beim Betrieb der geträgerten Metallmembran keine Veränderung der Legierungszusammensetzung der Metallmembran durch Diffusion von Legierungsbestandteilen in die Membran hinein oder aus der Membran heraus erfolgt. Eine derartige Veränderung der Legierungszusammensetzung kann die Permeationsfähigkeit der Metallmembran erheblich beeinflussen. Als Diffusionsbarriere eignen sich keramische Oxide wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Titandioxid und Ceroxid. Alternativ zu oxidischen Diffusionsbarrieren können auch Schichten aus Metallen wie Vanadium, Tantal oder Niob eingesetzt werden, die eine gute Permeabilität für Wasserstoff aufweisen. Die Dicke dieser Schichten sollte im Falle der Oxide nicht größer als 0,5 µm und im Falle der Metalle nicht größer als 2 µm sein. Bevorzugt ist in beiden Fällen die Dicke der Schichten nicht größer als 0,1 µm.

[0032] Bei Einsatz der geträgerten Metallmembran zur Reinigung von Reformatgas kann es zweckmäßig sein, die geträgerte Metallmembran mit einem Katalysator zu kombinieren. Zu diesem Zweck kann auf den porösen Membranträger auf der der Metallmembran abgewandten Seite eine katalytisch wirksame Beschichtung aufgebracht werden. Alternativ dazu kann anstelle der katalytischen Beschichtung auch eine funktionelle Schicht zum Gettern von Verunreinigungen und Schadstoffen aufgebracht werden.

[0033] Die erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran wird bevorzugt für die Abtrennung von Was-

serstoff aus Gasgemischen, insbesondere aus Reformatgasen, eingesetzt. Die Erfindung erlaubt die Herstellung von geträgerten Metallmembranen, die Membranträger mit bisher nicht realisierbarer, hoher Porosität (mittlere Porengröße und Porenvolumen) aufweisen. Bei Dicken der Gastrennmembran von 0,3 bis 5, bevorzugt von 0,5 bis 3 µm, weist der Membranträger eine mittlere Porengröße größer als 0,5 und kleiner als 10 µm auf. Erstmals wird hier also eine geträgerte Metallmembran beschrieben, bei der die mittlere Porengröße des Membranträgers größer ist als die Dicke der Metallmembran. Sie weist daher hervorragende Wasserstoffpermeationsleistungen auf.

[0034] In der Regel wird die geträgerte Metallmembran in Form ebener Folien verwendet. Die Metallmembran kann jedoch auch in Form verschiedenartiger, geometrischer Strukturen hergestellt werden, die zusätzlich den Vorteil haben, daß ihre mechanische Stabilität wesentlich besser ist als die einer ebenen Membran gleicher Wandstärke. Insbesondere kann die geträgerte Metallmembran auch in Form dünner Röhrchen hergestellt werden.

[0035] Die Erfindung wird an Hand der Figuren 1 bis 6 und an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert. Es zeigen:

**Figur 1:** Idealisierter Querschnitt durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran vor dem Entfernen der Hilfssubstanz aus den Poren des Membranträgers

**Figur 2:** Idealisierter Querschnitt durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran nach dem Entfernen der Hilfssubstanz aus den Poren des Membranträgers

**Figur 3:** Idealisierter Querschnitt durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran mit einer Diffusionsbarriere zwischen Metallmembran und Membranträger

**Figur 4:** Idealisierter Querschnitt durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran mit einer Diffusionsbarriere zwischen Metallmembran und Membranträger und mit einer katalytischen Beschichtung des Membranträgers auf der der Metallmembran abgewandten Seite des Membranträgers

**Figur 5:** Querschliff durch eine erfindungsgemäße, geträgerte PdAg-Membran auf einem Membranträger aus AgCu

**Figur 6:** Poröse Trägerstruktur eines Membranträgers aus einer eutektischen AgCu-Legierung nach Herauslösen der kupferreichen Phase.

[0036] Figur 1 zeigt eine idealisierte Darstellung eines Querschnitts durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran vor dem Herauslösen der Hilfssubstanz aus den Poren des Membranträgers. (1) bezeichnet die Metallverbundmembran, das heißt den Verbund aus Metallmembran (2) und Membranträger (3). Die Oberfläche des Membranträgers an der Grenzfläche zwischen Metallmembran und Membranträger ist die Trägerfläche (4). Sie setzt sich aus verschiedenen Flächenanteilen zusammen, nämlich aus Anteilen (7), die vom Membranträgermaterial (5) und Anteilen (8), die von den mit der Hilfssubstanz verschlossenen Poren (6) in der Ebene der Trägerfläche gebildet werden. Die Flächenanteile (8) sind die schon zuvor als Kontaktflächen bezeichneten Flächen des Membranträgers.

[0037] Figur 2 zeigt die Verhältnisse von Figur 1 nach Herauslösen der Hilfssubstanz.

[0038] Während des Betriebs der Membran als Gastrennmembran bei der Reinigung von Wasserstoff kann es zu einer Diffusion des Materials des Membranträgers in die Metallmembran (2) kommen und zu einer unerwünschten Verringerung der Permeabilität der Metallmembran für Wasserstoff führen. Zur Verminderung dieser Diffusion kann zwischen der Metallmembran (2) und dem Membranträger (3) eine diffusionshemmende Barriere (9) eingefügt werden. Figur 3 zeigt eine solche Anordnung. Geeignete Materialien für die Diffusionsbarriere sind die schon oben genannten keramischen Oxide wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Titandioxid und Cer-oxid und Schichten aus den Metallen Vanadium, Tantal oder Niob.

[0039] Figur 4 zeigt eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Metallverbundmembran, bei der der Membranträger auf der der Metallmembran abgewandten Fläche mit einer Funktionsschicht (10) beschichtet ist. Hierbei kann es sich um eine katalytische Schicht zur CO Konvertierung (Wassergas Shift), Oxidation von Kohlenmonoxid oder um eine Schwefelspezies (z.B. Schwefelwasserstoff) absorbierende Schicht handeln.

#### **Beispiel 1:**

[0040] Auf 50 µm dicken Folien aus AgCu28 wurden durch galvanische Abscheidung dünne Pd-Schichten mit Schichtdicken von 0,5, 1 und 2 µm hergestellt.

[0041] Nach einer Wärmebehandlung der beschichteten Folien unter Schutzgas (Argon) bei 600 °C für die Dauer von 30 min wurde die Cu-reiche Phase aus dem AgCu28-Legierungsmaterial der Membranträger herausgelöst. Das Herauslösen erfolgte anodisch in einem schwefelsauren Elektrolyten mit 10%-iger Schwefelsäure im potentiostatischen Betrieb bei 40 °C und konstant 230 mV Badspannung innerhalb von 20 Stunden. Dadurch wurde eine offene Porenstruktur in der Membranträgerfolie erzeugt.

[0042] Metallographische Untersuchungen und Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop über den Querschnitt der fertiggestellten, geträgerten Metall-

membran zeigten fest haftende, dichte Pd-Membranen auf einer porösen AgCu-Trägerschicht mit durchgehender Porosität und einer Porengröße von 1 bis 5 µm.

#### **Beispiel 2:**

[0043] Auf eine Folie aus AgCu28 wurde durch Kathodenzerstäubung von einem PdAg23-Target eine 2 µm dicke PdAg23-Schicht aufgebracht.

[0044] Nach einer Wärmebehandlung der beschichteten Folie unter Schutzgas (Argon) bei 600 °C für die Dauer von 30 min wurde die Cu-reiche Phase aus dem AgCu28-Legierungsmaterial des Membranträgers herausgelöst. Das Herauslösen erfolgte anodisch in einem schwefelsauren Elektrolyten mit 10%-iger Schwefelsäure im potentiostatischen Betrieb bei 40 °C und konstant 230 mV Badspannung innerhalb von 20 Stunden. Dadurch wurde eine offene Porenstruktur in der Membranträgerfolie erzeugt.

[0045] Figur 5 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs durch die so hergestellte Metallverbundmembran nach Herauslösen der kupferreichen Phase aus dem Membranträger. Es ist deutlich die grobporige Struktur des Membranträgers erkennbar. Die mittlere Größe der Poren ist größer als die Dicke der Metallmembran. Die Metallmembran weist eine Ebenheit auf, die nicht erreichbar gewesen wäre, wenn sie auf einen schon mit Poren versehenen Membranträger aufgebracht worden wäre. Der mittlere Porendurchmesser nimmt mit zunehmender Entfernung von der Metallmembran zu und ist an der der Metallmembran abgewandten Oberfläche des Membranträgers am größten. Diese Gradientenstruktur ist bedingt durch die oben beschriebene Art des anodischen Herauslösens der kupferreichen Phase des Trägers.

#### **Beispiel 3:**

[0046] Es wurde aus einer weiteren Membranträgerfolie aus AgCu28 wie in den Beispielen 1 und 2 die kupferreiche Phase aus der Folie herausgelöst. Die Membranträgerfolie wurde vor dem Herauslösen der kupferreichen Phase einer anderen Wärmebehandlung als in den Beispielen 1 und 2 unterworfen, um den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Ausbildung der Porenstruktur zu untersuchen.

[0047] Figur 6 zeigt einen Querschliff durch die so behandelte Membranträgerfolie. Der mittlere Porendurchmesser der erzeugten Porenstruktur wesentlich kleiner als in Figur 5 und macht deutlich, daß die Porosität und die Porenstruktur des Membranträgers durch die Art der Herstellung des eutektischen Membranträgers aus AgCu28-Legierung beeinflusst werden kann. Grundsätzlich ist für die entstehende Porengröße entscheidend, wie die Abkühlbedingungen bei der Herstellung der AgCu28 Legierung gewählt werden, wie die thermomechanische Behandlung, das heißt z.B. das Auswalzen erfolgt, und wie lange die thermische Nachbehandlung

dauert. Eine schnelle Abkühlung bei der Herstellung von AgCu28 bedingt eine geringe Phasengröße und damit letztlich einen kleinen Porendurchmesser im Membranträger; eine längere thermische Nachbehandlung der Folie nach der thermomechanischen Verformung führt zu einer Rekristallisation und damit zu einer Vergrößerung der Phasendomänen, was letztlich zu einem größeren Porendurchmesser (wie in Beispiel 2) im Membranträger führt. Auch durch geringfügige Variation in der Gesamtzusammensetzung des aus verschiedenen Phasen (Ag-reich oder Cu-reich) bestehenden AgCu28 kann die Phasengröße und damit die spätere Porengröße beeinflusst werden. Diese Verfahren sind aber nicht Gegenstand dieser Patentschrift.

[0048] Wenn auch in den vorstehenden Beispielen nur Membranträger aus einer eutektischen AgCu28-Legierung eingesetzt wurden, so ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Membran nicht auf solche Membranträger beschränkt. Wie schon vorstehend beschrieben, können auch poröse Membranträger eingesetzt werden, deren Poren vor dem Aufbringen der Metallmembran mit einer Hilfssubstanz verschlossen und erst danach wieder durch Herauslösen der Hilfssubstanz geöffnet werden.

#### Patentansprüche

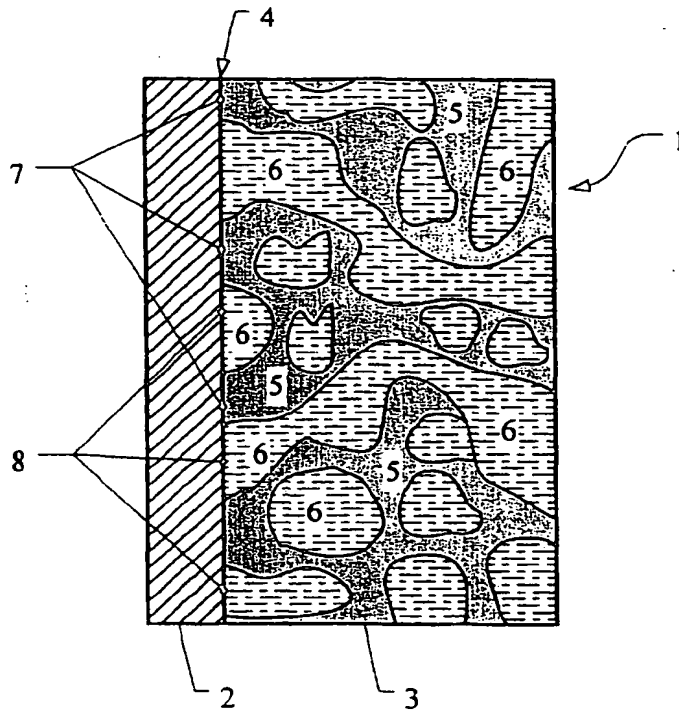
1. Geträgerte Metallmembran enthaltend eine Metallmembran auf einer Trägerfläche eines porösen Membranträgers, dadurch erhältlich, daß die Metallmembran auf die Trägerfläche des Membranträgers aufgebracht wird, wobei die Poren des Membranträgers vor dem Aufbringen der Metallmembran zumindest im Bereich der Trägerfläche durch eine Hilfssubstanz verschlossen sind und erst nach dem Aufbringen der Metallmembran durch Entfernen der Hilfssubstanz geöffnet werden.
2. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Membranträger aus einem porösen Metall, einer Metallegierung, einem Sintermetall, einem Sinterstahl, einem Glas oder einer Keramik gefertigt ist und die Hilfssubstanz ein chemisch leicht lösbares Metall, ein Salz, Graphit, ein Polymer oder eine hochmolekulare, organische Verbindung ist.
3. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger aus einer mehrphasigen, eutektischen Legierung besteht und die Hilfssubstanz durch die in Phasendomänen angeordnete unedlere (elektronegativer) Phase gebildet wird, die nach Aufbringen der Metallmembran unter Bildung der Poren elektrochemisch herausgelöst wird.
4. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger aus der eutektischen Legierung Ag-Cu besteht und die Porosität durch elektrochemisches Herauslösen der Cu-reichen Phase gebildet wird.
5. Geträgerte Metallmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallmembran durch elektrochemische Abscheidung, durch PVD- oder CVD-Verfahren aufgebracht wird.
6. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aufgebrachte Metallmembran aus Palladium oder einer Palladiumlegierung besteht.
7. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallmembran PdAg23, PdCu40 oder PdY10 enthält.
8. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallmembran eine Dicke von weniger als 5, vorzugsweise von 2 bis 0,3 µm, aufweist.
9. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Porengröße des Membranträgers größer als 0,5 und kleiner als 10 µm ist.
10. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Porengröße des Membranträgers größer ist als die Dicke der Metallmembran.
11. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallmembran als mehrschichtige Membran ausgeführt ist.
12. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen Metallmembran und Membranträger eine als Diffusionsbarriere wirkende Schicht angeordnet ist.
13. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Folie oder Röhrchen ausgeführt ist.
14. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Membranträger in Form eines porösen Wabenkörpers vorliegt.

15. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß auf den porösen Membranträger auf der der  
Metallmembran abgewandten Seite eine kataly-  
tisch wirksame Beschichtung aufgebracht ist. 5
16. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß auf den porösen Membranträger auf der der  
Metallmembran abgewandten Seite eine funk-  
tionelle Schicht zum Gettern von Verunreinigungen  
und Schadstoffen aufgebracht ist. 10
17. Verwendung einer geträgerten Metallmembran  
nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur  
Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen. 15
18. Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Metall-  
membran nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt: 20
- a) Füllen der Poren des porösen Membranträ-  
gers mit der Hilfssubstanz,
  - b) Glätten und Reinigen der Trägerfläche, 25
  - c) Aufbringen der Metallmembran auf die Trä-  
gerfläche und
  - d) Entfernen der Hilfssubstanz aus den Poren  
des Membranträgers. 30
19. Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Metall-  
membran nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt: 35
- a) Reinigen der Trägerfläche des Membranträ-  
gers,
  - b) Aufbringen der Metallmembran auf die Trä-  
gerfläche,
  - c) Behandeln des Verbundes aus Metallmem-  
bran und Membranträger bei Temperaturen  
zwischen 300 und 700°C und 40
  - d) elektrochemisches Herauslösen der unedle-  
ren Phase des Membranträgers. 45

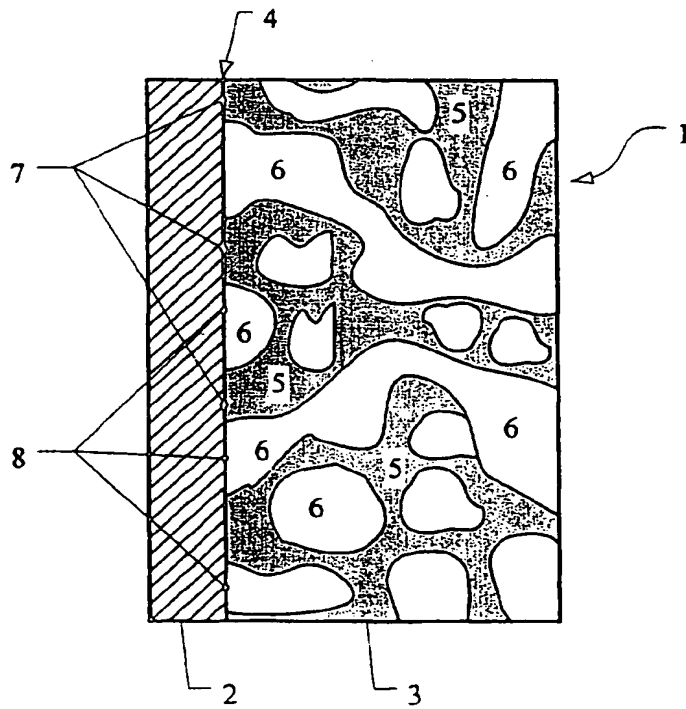
50

55





Figur 1



Figur 2

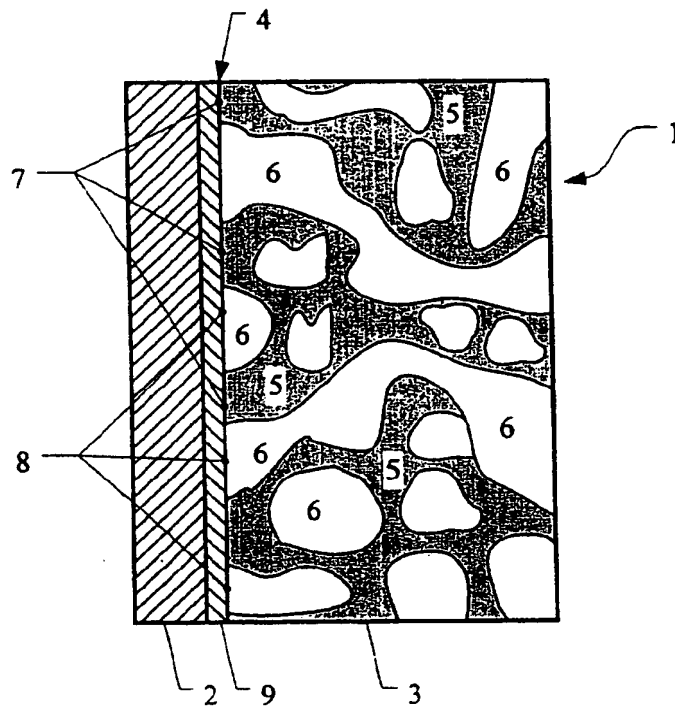


Figure 3

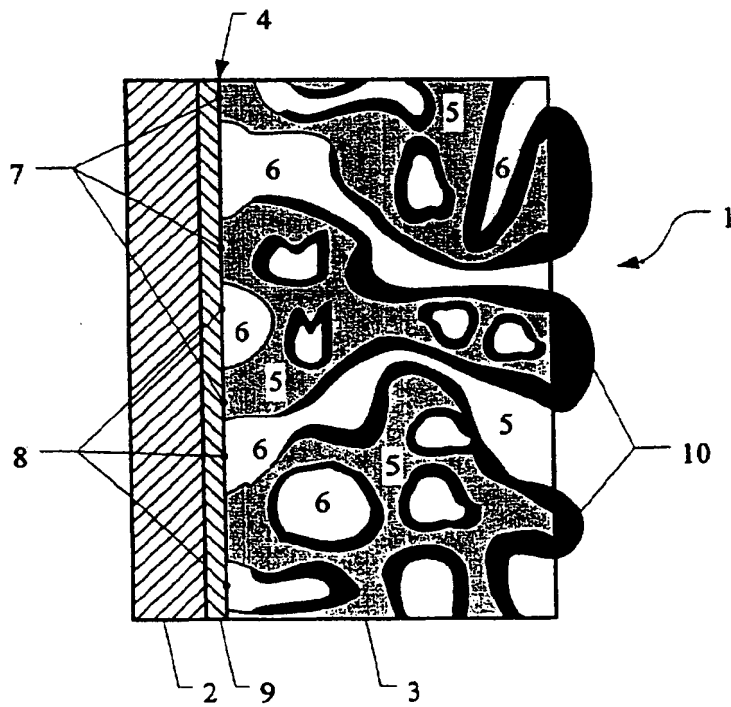
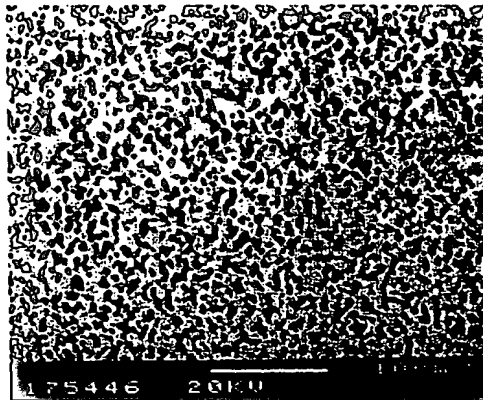


Figure 4

BEST AVAILABLE COPY



Figur 5



Figur 6



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 7813

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 3 505 180 A (D.BROGDEN) 7. April 1970 (1970-04-07)  * Spalte 2, Zeile 10-63; Ansprüche *	1-3, 11-13, 17-19	B01D71/02 B01D53/22 C01B3/50 B01D69/10 B01D67/00 H01M4/94
A	GB 1 208 962 A (THE BENDIX CORPORATION) 14. Oktober 1970 (1970-10-14) * Ansprüche; Abbildungen *	1,14	
A	US 3 533 863 A (D.LEE ET AL) 13. Oktober 1970 (1970-10-13) * Beispiel 1 *	3,4,17	
A	SH.UEMIYA ET AL: "hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, Bd. 56, Nr. 3, März 1991 (1991-03), Seite 315-325 XP000176959 amsterdam,nl * Zusammenfassung; Abbildungen 4,6; Tabellen 1,3 *	1,6,7,17	
A	WO 99 33545 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 8. Juli 1999 (1999-07-08) * Seite 3 *	1,5	B01D C01B H01M
A	US 5 958 091 A (O.SAKAI ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) * Spalte 7, Zeile 55-62 *	1,2	
A,D	WO 89 04556 A (TH.ALLMENDINGER) 18. Mai 1989 (1989-05-18) * Ansprüche *	17-19	
-/-			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN	4. Dezember 2001	Cordero Alvarez, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund C : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument X : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

EP 01 11 7813 A1 (P04000)

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 7813

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 5 904 754 A (W.JUDA ET AL) 18. Mai 1999 (1999-05-18) * Ansprüche *	1,6,7,17	
A	US 5 734 092 A (T.K.WANG ET AL) 31. März 1998 (1998-03-31) * Ansprüche *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort <b>BERLIN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. Dezember 2001</b>	
		Prüfer <b>Cordero Alvarez, M</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund C : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument R : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP 1 180 392 A1 (1999-05-18)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 7813

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3505180 A	07-04-1970	GB 1107811 A	27-03-1968
		CH 469369 A	28-02-1969
		FR 1414066 A	05-01-1966
		NL 6410627 A	22-03-1965
		SE 308924 B	03-03-1969
GB 1208962 A	14-10-1970	DE 1800983 A1	30-04-1969
		FR 1587441 A	20-03-1970
		JP 49024253 B	21-06-1974
		NL 6814318 A	11-04-1969
		US 3502455 A	24-03-1970
US 3533863 A	13-10-1970	KEINE	
WO 9933545 A	08-07-1999	KR 247557 B1	15-03-2000
		WO 9933545 A1	08-07-1999
US 5958091 A	28-09-1999	JP 8040703 A	13-02-1996
		US 5674301 A	07-10-1997
WO 8904556 A	18-05-1989	CH 675843 A5	15-11-1990
		WO 8904556 A1	18-05-1989
		EP 0358727 A1	21-03-1990
		JP 2502320 T	26-07-1990
US 5904754 A	18-05-1999	WO 0005169 A1	03-02-2000
		AU 8125898 A	14-02-2000
		EP 1098841 A1	16-05-2001
US 5734092 A	31-03-1998	US 5663488 A	02-09-1997
		EP 0745845 A2	04-12-1996
		JP 8327620 A	13-12-1996
		US 5744696 A	28-04-1998

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82